

XRAM Acc No: C84-049092

Polyamide moulding compsn. contg. filler - the polyamide having specified intrinsic viscosity, has good heat resistance and chemical characteristics

Patent Assignee: MITSUI PETROCHEM IND CO LTD (MITC)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 59053536	A	19840328	JP 82162400	A	19820920	198419 B
JP 89011073	B	19890223				198912

Priority Applications (No Type Date): JP 82162400 A 19820920

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 59053536	A		12		

Abstract (Basic): JP 59053536 A

Compsn. (I) for moulding consists of 100 pts. wt. polyamide (II) and 0-200 (0.5-150) pts. wt. filler (III). (II) has intrinsic viscosity 0.5-3.0 (0.6-2.5) dl/g. as determined at 30 deg.C. in conc. sulphuric acid, and is composed of units of aromatic dicarboxylic acid component (IV) and 6-18C straight chain aliphatic alkylene diamine component (V). (IV) consists of 60-100 mole % terephthalic acid component unit (VI) and 0-40 mole % aromatic dicarboxylic acid component unit (VII) other than (VI). (VII) may be that of an isophthalic acid component or a naphthalenedicarboxylic acid component. (V) may be that of a 1,6-diaminohexane, 1,8-diaminooctane, 1,10-diaminodecane or 1,12-diaminodecane component.

(I) is excellent in thermal resistance, mechanical, chemical, and physical characteristics and mouldability.

0/0

Title Terms: POLYAMIDE; MOULD; COMPOSITION; CONTAIN; FILL; POLYAMIDE; SPECIFIED; INTRINSIC; VISCOSITY; HEAT; RESISTANCE; CHEMICAL; CHARACTERISTIC

Derwent Class: A23

International Patent Class (Additional): C08G-069/26; C08K-003/00; C08K-007/02; C08L-077/06

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-F; A08-R01

Plasdoc Codes (KS): 0004 0016 0037 0226 1283 1456 1458 1462 3089 1723 1727

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—53536

⑮ Int. Cl.³
C 08 G 69/26
C 08 L 77/06

識別記号

庁内整理番号
7142—4 J
7142—4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)3月28日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 12 頁)

⑭ 成形用ポリアミド組成物

大竹市御園一丁目3番27号

⑯ 発明者 中野貴幸

大竹市御園一丁目2番3号

⑰ 特 願 昭57—162400

⑱ 出 願 昭57(1982)9月20日

⑰ 出 願 人 三井石油化学工業株式会社

⑲ 発 明 者 阪下健

東京都千代田区霞が関3丁目2
番5号

岩国市錦見三丁目20番3号

⑲ 発 明 者 橋本英彦

⑳ 代 理 人 弁理士 山口和

明 細 書

1. 発明の名称

成形用ポリアミド組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (A) テレフタル酸成分単位60ないし100

モル%の範囲およびテレフタル酸成分単位以
外の芳香族ジカルボン酸成分単位0ないし

40モル%の範囲からなる芳香族系ジカルボン
酸成分単位(a)および炭素数6ないし18の直鎖
脂肪族アルキレンジアミン成分単位(b)からな
り、かつ濃硫酸中30℃で測定した $[\eta]$ が

0.5ないし3.0 dl/gの範囲にあるポリアミド、
および

(B) 該ポリアミド100重量部に対して0を越
えて200重量部の範囲にある充填剤、
からなる成形用ポリアミド組成物。

(2) ポリアミドを構成するテレフタル酸以外の
芳香族系ジカルボン酸成分単位が、イソフタ
ル酸成分単位またはナフタリンジカルボン酸
成分単位である特許請求の範囲第(1)項に記載

の成形用ポリアミド組成物。

(3) ポリアミドを構成する直鎖脂肪族アルキレ
ンジアミン成分単位(b)が1,6-ジアミノヘキサ
ン成分単位、1,8-ジアミノオクタン成分単位
1,10-ジアミノデカン成分単位または1,12-
ジアミノドデカン成分単位である特許請求の
範囲第(1)項に記載の成形用ポリアミド組成物。

(4) 濃硫酸中30℃で測定したポリアミドの極限
粘度 $[\eta]$ が、0.6ないし2.5 dl/gの範囲にあ
るポリアミドである特許請求の範囲第(1)項に
記載の成形用ポリアミド組成物。

(5) 充填剤(B)の平均粒径が0.1 μ m ないし
20 μ m の粉末状充填剤である特許請求の範囲
第(1)項ないし第(4)項に記載の成形用ポリア
ミド組成物。

(6) 充填剤(B)がシリカ、シリカアルミナ、アル
ミナ、グラファイト、二酸化チタン、二硫化
モリブデン、ポリテトラフロロエチレンであ
る特許請求の範囲第(5)項に記載の成形用ポリ
アミド組成物。

- (7) 充填剤(B)の平均繊維長が0.1ないし20mmの繊維状充填剤である特許請求の範囲第(1)項ないし第(4)項に記載の成形用ポリアミド組成物。
- (8) 充填剤(B)が全芳香族ポリアミド繊維、ガラス繊維、カーボン繊維またはホウ素繊維である特許請求の範囲第(7)項に記載の成形用ポリアミド組成物。
- (9) 充填剤(B)の配合割合が、該ポリアミド100重量部に対して0.5ないし150重量部の範囲である特許請求の範囲第(1)項ないし第(8)項に記載の成形用ポリアミド組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、耐熱特性、機械的特性、化学的物性的特性および成形特性のいずれにも優れた性能を兼ね備えた成形用強化ポリアミド組成物に関するものである。

一般に、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミドなどの熱可塑性樹脂は圧縮成形、

射出成形または押し出し成形などの溶融成形を行うことができ、成形性には優れているが、耐熱特性、機械的特性および化学的特性のいずれの性能においてもエンジニアリングプラスチックとして満足できるものではなく、それぞれの特性を活かしてそれぞれの汎用成形分野に使用されている。これらの熱可塑性樹脂の耐熱特性、機械的特性または化学的物性的特性を向上させる目的で該熱可塑性樹脂にガラス粉、グラファイト粉、ガラス繊維、炭素繊維などの充填剤を配合した組成物が提案されている。これらの充填剤を配合した強化熱可塑性樹脂組成物の前記性能はいずれもかなり改善されるが、高性能のエンジニアリングプラスチックに要求されるいずれの諸特性を満足するものではなく、これらの強化熱可塑性樹脂は前記同様にそれぞれの特性を活かした成形分野に利用されているに過ぎない。

従来、耐熱特性、機械的特性および化学的物性的特性に優れたエンジニアリングプラスチックとして、ポリテトラフロエチレン(テフロン[®])、

ポリパラフェニレンテレフタルアミド(ケブラー[®])、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとピロメリット酸無水物との縮合物よりなるポリイミド(カプトン[®])、ポリヘキサメチレンアジポアミド(6,6-ナイロン)、ポリ2,2,4-トリメチルヘキサメチレンテレフタルアミド(トロガミドT[®])、ポリフェニレンスルフィド、ポリアセタールなどが知られている。これらのうちでポリテトラフロエチレン、ポリテレフタロイルパラフェニレンジアミンおよび前記ポリイミド樹脂などは耐熱特性、機械的特性および化学的物性的特性に優れているが、溶融成形を行うことができないという欠点があり、その利用分野は著しく制限されている。また、これらのエンジニアリングプラスチックのうちで、ポリフェニレンスルフィド、ポリヘキサメチレンアジポアミド(6,6-ナイロン)、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンテレフタルアミド(トロガミドT[®])、ポリアセタールなどはいずれも溶融成形をすることができるという特徴はあるが、ポリフェニレンスルフィドは融点、ガラス転移点、熱変形

温度などの耐熱特性および衝撃強度、耐摩耗性などの機械的特性に劣り、ポリヘキサメチレンアジポアミド(6,6-ナイロン)およびポリ2,2,4-トリメチルヘキサメチレンテレフタルアミド(トロガミドT[®])などのポリアミドはいずれもガラス転移点、熱変形温度などの耐熱特性、引張強度、曲げ強度、限界PV値、耐摩耗性などの機械的特性および耐薬品性、耐沸水性、飽和吸水率などの化学的物性的特性に劣り、ポリアセタールは融点、熱変形温度などの耐熱特性および曲げ強度、衝撃強度、耐摩耗性などの機械的特性に劣るという欠点がそれぞれある。

本発明者らは、耐熱特性、機械的特性、化学的物性的特性および成形特性のいずれにも優れた性能を兼ね備えた成形用樹脂組成物を検討した結果、テレフタル酸成分単位を主成分とする芳香族系ジカルボン酸成分単位および直鎖脂肪族アルキレンジアミン成分単位からなる特定のポリアミドおよび該ポリアミドに対して特定量の充填剤からなる強化ポリアミド組成物が前記目的を達成すること

を見出し、本発明に到達した。本発明によれば、本発明の成形用強化ポリアミド組成物は、融点、ガラス転移点および熱変形温度などの耐熱特性、引張強度、曲げ強度、衝撃強度、動摩擦係数、テーパー摩耗などの機械的特性、耐薬品性、耐沸水性、飽和吸収率などの化学的物物理的特性、溶融組成物の流動性、溶融圧縮成形性、溶融射出成形性や溶融押出し成形性などの成形特性に優れているという特徴がある。

本発明を概説すれば、本発明は、〔A〕テレフタル酸成分単位60ないし100モル%の範囲およびテレフタル酸成分単位以外の芳香族ジカルボン酸成分単位0ないし40モル%からなる芳香族系ジカルボン酸成分単位(a)および炭素数6ないし18の直鎖脂肪族アルキレンジアミン成分単位(b)からなり、かつ濃硫酸中で30℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5ないし3.0 dl/gの範囲にあるポリアミド、および〔B〕該ポリアミド100重量部に対して0を越えて200重量部の範囲にある充填剤、

からなる成形用強化ポリアミド組成物、を要旨とするものである。

本発明の成形用強化ポリアミド組成物に樹脂成分として配合されるポリアミド〔A〕は、テレフタル酸成分単位60ないし100モル%の範囲およびテレフタル酸成分単位以外の芳香族ジカルボン酸成分単位0ないし40モル%の範囲からなる芳香族系ジカルボン酸成分単位(a)および炭素数6ないし18の直鎖脂肪族アルキレンジアミン成分単位(b)からなるポリアミドであり、該ポリアミドの濃硫酸中で30℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ は0.5ないし3.0 dl/gの範囲にあることが必要であり、好ましくは0.5ないし2.8、とくに好ましくは0.6ないし2.5 dl/gの範囲である。

本発明の成形用強化ポリアミド組成物のポリアミド〔A〕を構成する芳香族系ジカルボン酸成分単位(a)として具体的には、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2-メチルテレフタル酸、ナフタリンジカルボン酸などの各成分単位を例示することができる。芳香族系ジカルボン酸成分単位(a)の

組成は、テレフタル酸成分単位単独であつてもよいが、テレフタル酸成分単位とテレフタル酸成分単位以外の前記例示の芳香族ジカルボン酸成分単位の混合物であつてもよい。いずれの場合にも該ポリアミドを構成する芳香族系ジカルボン酸成分単位(a)の組成は、テレフタル酸成分単位60ないし100モル%の範囲およびテレフタル酸成分単位以外の芳香族ジカルボン酸成分単位0ないし40モル%の範囲からなることが必要である。さらに芳香族系ジカルボン酸成分単位(a)の組成は、ポリアミドを構成する直鎖脂肪族アルキレンジアミン成分単位(b)が炭素数6の直鎖脂肪族アルキレンジアミンの場合は、テレフタル酸成分単位が60ないし85モル%の範囲およびテレフタル酸成分単位以外の芳香族ジカルボン酸成分単位が15ないし40モル%の範囲にあると、熱変形温度などの耐熱特性、曲げ強度、耐摩耗性などの機械的特性、成形性が向上するようになるのでとくに好ましい。また、ポリアミドを構成する直鎖脂肪族アルキレンジアミン成分単位(b)が炭素数8の直鎖脂肪族アルキレ

ンジアミンの場合は、テレフタル酸成分単位65ないし100モル%の範囲およびテレフタル酸成分単位以外の芳香族ジカルボン酸成分単位0ないし35モル%の範囲にあると、熱変形温度などの耐熱特性、曲げ強度、耐摩耗性などの機械的特性、成形性が向上するようになるのでとくに好ましい。また、ポリアミドを構成する直鎖脂肪族アルキレンジアミン成分単位(b)が炭素数10ないし18の直鎖脂肪族アルキレンジアミンの場合は、テレフタル酸成分単位75ないし100モル%の範囲およびテレフタル酸成分単位以外の芳香族ジカルボン酸成分単位0ないし25モル%の範囲にあると、熱変形温度などの耐熱特性、曲げ強度、耐摩耗性などの機械的特性、成形性が向上するようになるのでとくに好ましい。芳香族系ジカルボン酸成分単位(a)の組成がテレフタル酸成分単位が60モル%未満になりかつテレフタル酸成分単位以外の芳香族ジカルボン酸成分単位が40モル%より大きくなると、熱変形温度などの耐熱特性、引張り強度、耐摩耗性などの機械的特性、耐薬品性、耐水性などの化

学的物理的特性が低下するようになる。該ポリアミドを構成する芳香族系ジカルボン酸成分単位(a)のテレフタル酸成分単位以外の芳香族ジカルボン酸成分単位のうちでは、イソフタル酸成分単位またはナフタリンジカルボン酸成分単位であることが好ましく、とくにイソフタル酸成分単位であることが好ましい。また、該ポリアミドを構成する前記芳香族系ジカルボン酸成分単位(a)は、テレフタル酸成分単位およびテレフタル酸成分単位以外の前記芳香族ジカルボン酸成分単位を主成分とするものであるが、前記必須成分の他に、少量のトリメリット酸、ピロメリット酸などの三塩基性以上の多価カルボン酸成分単位を含んでいても差し支えない。

本発明の成形用強化ポリアミド組成物のポリアミド(A)を構成する直鎖脂肪族アルキレンジアミン成分単位(b)は、炭素数が6ないし18の直鎖脂肪族アルキレンジアミンであり、具体的には、1,6-ジアミノヘキサン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,9-ジアミノノナン、1,10-ジアミノデカン、1,11-ジアミノウンデカン、

1,12-ジアミノドデカンなどの各成分単位を例示することができる。これらの直鎖脂肪族アルキレンジアミン成分単位(b)のうちでは、1,16-ジアミノヘキサン成分単位、1,18-ジアミノオクタン成分単位、1,10-ジアミノデカン成分単位、1,12-ジアミノドデカン成分単位またはこれらの混合成分単位であることが好ましく、とくに1,10-ジアミノデカン成分単位であることが好ましい。

また、本発明の成形用強化ポリアミド組成物のうちでは、ポリアミド(A)を構成する芳香族系ジカルボン酸成分単位(a)がテレフタル酸成分単位を主成分としかつ直鎖脂肪族アルキレンジアミン成分単位(b)が1,6-ジアミノヘキサン、1,8-ジアミノオクタン、1,10-ジアミノデカンまたは1,12-ジアミノドデカンからなるポリアミドを含む組成物であることが好ましく、とくに1,10-ジアミノデカンを含む組成物であることが好ましい。

本発明の成形用強化ポリアミド組成物に配合される前記ポリアミド(A)は、従来公知の種々の方法によつて製造することができる。たとえば、前

記ポリアミドは、Paul W. Morgan 著、Interscience publishers 発行(1965年)、「Polymer Reviews 10、Condensation Polymers, By Interfacial and Solution Methods」および Von H. Hopff and A. Krieger 著、Makromol. Chem., 47、93~113 (1961)に記載されているように、該ポリアミドの構成成分単位の前記芳香族系ジカルボン酸成分単位(a)に相当する芳香族ジカルボン酸のジ酸ハライドと前記直鎖脂肪族アルキレンジアミン成分単位(b)に相当する直鎖脂肪族アルキレンジアミンを溶液法によつて重縮合させることにより製造することもできるし、界面法によつて重縮合させることにより製造することもできる。また該ポリアミドの構成成分単位の前記芳香族ジカルボン酸成分単位(a)に相当する芳香族ジカルボン酸と前記直鎖脂肪族アルキレンジアミン成分単位(b)に相当する直鎖脂肪族アルキレンジアミンとのナイロン塩を加熱し、オリゴマーを製造した後固相重合させることにより製造することもできる。本発明の成形

用強化ポリアミド組成物には、いずれの方法によつて製造されたポリアミドを使用することもできる。

本発明の成形用強化ポリアミド組成物に配合される他の構成成分の充填剤(B)は、粉末状、板状、繊維状あるいはクロス状物などの種々の形態を有する有機系または無機系の化合物であり、具体的には、シリカ、アルミナ、シリカアルミナ、タルク、ケイソウ土、クレー、カオリン、石英、ガラス、マイカ、グラファイト、二硫化モリブデン、セツコウ、ベンガラ、二酸化チタン、酸化亜鉛、アルミニウム、銅、ステンレスなどの粉状、板状の無機系化合物、ガラス繊維、カーボン繊維、ホウ素繊維、セラミックス繊維、石棉繊維、ステンレスチール繊維などの繊維状の無機系化合物またはこれらのクロス状物などの2次加工品、ポリパラフエニレンテレフタルアミド、ポリメタフエニレンテレフタルアミド、ポリパラフエニレンイソフタルアミド、ポリメタフエニレンイソフタルアミド、ジアミノジフェニルエーテルとテレフタル酸(イ

ソフタル酸)との縮合物、p(m)-アミノ安息香酸の縮合物などの全芳香族系ポリアミド、ジアミノジフェニルエーテルと無水トリメリット酸または無水ピロメリット酸との縮合物などの全芳香族系ポリアミドイミド、全芳香族系ポリイミド、ポリベンツイミダール、ポリイミダゾフェナンスロリンなどの複素環含有化合物、ポリテトラフロエチレンなどの粉状、板状、繊維状あるいはクロス状物などのこれらの2次加工品などを例示することができ、これらを2種以上を混合して使用することもできる。これらの充填剤はシランカップラーやチタンカップラーなどで処理したものも同様に使用することができる。

前記充填剤のうち、粉末状の充填剤としてはシリカ、シリカアルミナ、アルミナ、二酸化チタン、グラファイト、二硫化モリブデン、ポリテトラフロエチレンを使用することが好ましく、とくにグラファイト、二硫化モリブデンまたはポリテトラフロエチレンを使用すると該組成物から得られる成形体の動摩擦係数、テーパー摩耗、限界PV

値などの耐摩耗性が向上するようになるので好ましい。かかる充填剤の平均粒径は通常0.1 μ ないし200 μ の範囲、とくに1 μ ないし100 μ の範囲にあると前述の耐摩耗性が著しく向上するので好ましい。かかる充填剤の配合割合は該ポリアミド100重量部に対して0を越えて200重量部の範囲にあることが必要であり、好ましくは0を越えて100重量部の範囲、とくに好ましくは0.5ないし50重量部の範囲である。

また、前記充填剤のうち、有機系の繊維状充填剤としてはポリパラフェニレンテレフタルアミド繊維、ポリメタフェニレンテレフタルアミド繊維、ポリパラフェニレンイソフタルアミド繊維、ポリメタフェニレンイソフタルアミド繊維、ジアミノジフェニルエーテルとテレフタル酸またはイソフタル酸との縮合物から得られる繊維などの全芳香族系ポリアミド繊維を使用すると該組成物から得られる成形体の引張り強度、アイソット衝撃強度などの機械的特性、熱変形温度などの耐熱特性などが向上するようになるので好ましい。さらに、前記充填剤のうちで無機系の繊維状充填剤としてはガラス繊維、カーボン繊維またはホウ素繊維を

使用すると、該組成物から得られる成形体の引張強度、曲げ強度、曲げ弾性率などの機械的特性、熱変形温度などの耐熱特性、耐水性などの化学的物理的特性などが向上するようになるので好ましい。前記有機系または無機系の繊維状充填剤の平均長は通常0.1ないし20mmの範囲、とくに1ないし10mmの範囲にあると、該組成物の成形性が向上しかつ該組成物から得られる成形体の熱変形温度などの耐熱特性、引張強度、曲げ強度などの機械的特性などが向上するようになるので好ましい。前記有機系または無機系の繊維状充填剤の配合割合は該ポリアミド100重量部に対して0を越えて200重量部の範囲にあることが必要であり、好ましくは5ないし180重量部の範囲、とくに好ましくは5ないし150重量部の範囲である。

前記粉末状あるいは繊維状などの充填剤の配合割合が該ポリアミド100重量部に対して200重量部より多くなると、該組成物の成形性および該組成物から得られる成形体の可とう性が著しく低下するようになる。

本発明の成形用強化ポリアミド組成物は、前記ポリアミド(A)および前記充填剤(B)を必須構成成分とするものであり、該両構成成分のみからなる組成物である場合もあるし、該両必須構成成分の他に他成分を含む組成物である場合もある。本発明の成形用強化ポリアミド組成物に必要に応じて配合される前記両必須構成成分以外の成分としては従来から公知の安定剤、可塑剤、離型剤、滑剤などを例示することができる。

本発明の成形用強化ポリアミド組成物を調製する方法としては、前記各構成成分のポリアミドを溶融状態に維持しながら充填剤を配合する方法などを例示することができる。溶融混練配合する方法として具体的には、押出機、ニーダーなどを用いて混練配合する方法などを例示することができる。

本発明の成形用強化ポリアミド組成物は通常の溶融成形、たとえば圧縮成形、射出成形または押し出し成形等によつて成形することができる。

次に、本発明の成形用強化ポリアミド組成物を

実施例によつて具体的に説明する。実施例および比較例において使用したポリアミドの合成法を参考例1ないし5に示した。また、強化樹脂組成物の調製法、該強化樹脂組成物からの試験片の調製法ならびに各性能の評価方法をも示した。

なお以下の表1および表3において使用した次の略号はそれぞれ次の化合物を示す。

- TA : テレフタル酸
 IA : イソフタル酸
 C₆DA : 1,6-ジアミノヘキサン
 C₈DA : 1,8-ジアミノヘキサン
 C₁₀DA : 1,10-ジアミノデカン

(I) ポリアミドの製造

参考例 1

1,6-ジアミノヘキサン 116g (1M)、炭酸ナトリウム 220g (2.1M)、ラウリル硫酸ナトリウム 20g およびイオン交換水 5ℓ を攪拌棒、温度計、還流冷却器を備えた 4 口 10ℓ フラスコに仕込み、N₂ 雰囲気下 5℃ で攪拌し、この混合物に塩化テレフタロイル 152g (0.75M) および塩化イソフタロイル 51g (0.25M) のクロロホルム (4ℓ) 溶液を 10 分で滴下した。滴下後 5℃ で 15 分間反応を行った後、反応混合物をアセトン 40ℓ にあけ、析出したポリマーをガラスフィルターを用いて吸引ろ過し、捕集した。ポリマーを温水、次いでアセトンで洗浄した後、真空オーブン中で 100℃、100mmHg の条件下で 1 日乾燥して 234g (95%) のポリマーを得た。ポリマー中のテレフタル酸成分単位のモル%、 $[\eta]$ および融点を表 1 に示した。

参考例 2～3

参考例 1 において塩化テレフタロイルと塩化

イソフタロイルの使用量を表 1 に記載したように変えた以外は参考例 1 に記載した方法に従つてジカルボン酸成分単位中のテレフタル酸成分単位の含有率の異なるポリマーを得た。結果を表 1 に示した。

表 1

		参考例 1	参考例 2	参考例 3
原料	塩化テレフタロイルの使用量 (g)	152	135	101
	塩化イソフタロイルの使用量 (g)	51	68	102
	ジカルボン酸ジハライド成分中の塩化テレフタロイルの仕込モル%	75	67	50
ポリマ リ	収 率 (%)	95	90	91
	ジカルボン酸成分単位中のTA成分単位のモル%	74	66	48
	(η) (dl/g; conc. H_2SO_4 中、30°C)	0.89	1.04	0.93
	融 点 (°C)	315	308	285

参 考 例 4

1,8-ジアミノオクタン 81g (0.56M)、水酸化ナトリウム 47g (1.18M)、ラウリル硫酸ナトリウム 11g、クロロホルム 2.25ℓ およびイオン交換水 5.6ℓ を攪拌棒、温度計、還流冷却器を備えた 4 つ口フラスコに仕込み、 N_2 雰囲気下 10°C で攪拌し、この混合物に塩化テレフタロイル 91g (0.45M) 塩化イソフタロイル 23g (0.11M) のクロロホルム (3ℓ) 溶液を 7 分で滴下し、その後 10°C で 20 分反応を行つた。反応混合物をアセトン 30ℓ にあけ、析出したポリマーをガラスフィルターを用いて吸引ろ過し、捕集した。ポリマーをアセトン、温水、次いでアセトンで洗浄した後真空オーブン中で 100°C、100mmHg の条件下で 1 日乾燥して 144g (93%) のポリマーを得た。ポリマーのジカルボン酸成分単位中の TA 成分単位は 78 モル%、(η) (conc. H_2SO_4 中、30°C) は 0.82 dl/g、融点は 310°C であつた。

参 考 例 5

テレフタル酸 232g (1.40M)、1,10-ジアミノデカン 241g (1.4M) およびイオン交換水 10ℓ を攪拌棒、温度計、還流冷却器を備えた 10ℓ の反応器に仕込み、 N_2 雰囲気下 95~100°C で 1 時間反応した反応後の透明溶液を空冷し、析出したナイロン塩を吸引ろ過で捕集し、100°C、100mmHg で乾燥してテレフタル酸-1,10-ジアミノデカンのナイロン塩 450g (95%) を得た。このナイロン塩 450g (1.33M) を 1ℓ の反応器に仕込み、1mmHg の減圧にした後 N_2 気流を導入し、系内を N_2 雰囲気下にした後 N_2 気流中、310°C で 1.5hr 反応して生成する水を系外に追い出し、テレフタル酸と 1,10-ジアミノデカンからなるポリアミド 390g (97%、(η)=0.72 dl/g conc. H_2SO_4 中、30°C) を得た。前記ポリアミドをクラッシュャーによつて粉碎 (32メッシュパス) し、100°C、1mmHg の条件で 12hr 乾燥した後 295°C、0.7mmHg の条件下 12hr 固相重合を行つて (η) (conc. H_2SO_4 中、30°C) 1.25 dl/g のテレフ

ル酸成分単位と1,10-ジアミノデカン成分単位からなるポリアミド370g(96%)を得た。融点は316°Cであつた。

(II) 強化樹脂組成物の作製

界面重合法で合成したポリアミドはクラツシャーによつて粉碎(32メツシュバス)し、100°C、1mmHgの条件で12hr乾燥した後強化樹脂組成物の作製に供した。また固相重合品はそのまま使用した。強化樹脂組成物の作製は、十分に乾燥した所定量の充填剤と所定量のポリアミドを窒素雰囲気下でまず乾式ブレンドする。この混合物を20mmベント式押出機(スクリーL/D=28)によつて窒素雰囲気下、スクリー回転数30rpm、所定の温度および圧力下で熔融混合し、ストランドを得た。このストランドを長さ0.8~1cmにカットし、充填剤強化樹脂組成物を作製した。

(III) 試験片の作製および各性能の評価法

充填剤強化樹脂組成物を100°C、1mmHgの条

件下12hr乾燥した後、プレス成形機によつて窒素雰囲気中100kg/cm²の圧力下、融点より20°C高い温度でホットプレスした後、20°Cの温度でロールプレスし、2mmないし10mm厚の圧縮成形板を作製した。これらの成形板を表2に記載の各試験片の寸法に切削加工した後温度23°C、相対湿度65%の雰囲気中に96hr放置した後試験に供した。

表 2

試験項目	試験方法	試験片寸法(mm)
引張り強度	ASTM D 638	TYPE4 115×19×4
曲げ強度	ASTM D 790	63.5×12.7×2.0
曲げ弾性率	ASTM D 790	63.5×12.7×2.0
Izod 衝撃強度	ASTM D 256、ノッチ付	63.5×12.7×4.0
熱変形温度	ASTM D 648、荷重18.6kg/cm ²	127×12.7×4.0
テーバー摩耗	ASTM D 1044、CS-17、1kg、1000rpm	120φ×2.0
動摩擦係数	ASTM D 1894、対鋼	外径25.6φ、内径20φ、高さ10
吸水率	D570、沸水1week	TYPE4 115×19×4

実施例 1

参考例1に記載したポリアミド100重量部、平均長が6mmのガラス繊維(日東紡績KK製、チップストランドCS 6PE-231)43重量部よりなるガラス繊維強化ポリアミド組成物を表3に記載の押出し条件で作製した。この組成物を用いて作製した試験片の性能を表3に示した。

実施例 2~4

実施例1において参考例1に記載したポリアミドを使用する代りに表3に記載したポリアミドを用い、表3に記載した押出条件でガラス繊維強化ポリアミド組成物を作製した他は実施例1に記載の方法でガラス繊維強化ポリアミドを作製した。これら組成物を用いて作製した試験片の性能を表3に示した。

実施例 5

実施例4において6mm長のガラス繊維を使用する代りに平均長が3mmのガラス繊維(日東紡績

実施例 12

実施例6においてガラス繊維を使用する代りにポリパラフェニレンテレフタルアミド繊維(デュボン社製、ケブラー[®]49、平均長3mm)を用いた他は実施例6に記載した方法でポリパラフェニレンテレフタルアミド繊維強化ポリアミド組成物を作製した。この組成物を用いて作製した試験片の性能を表3に示した。

比較例 1

実施例4において、ガラス繊維を使用しなかった他は実施例4に記載の方法でストランドおよび試験片を作製した。結果を表3に示した。

比較例 2

参考例3に記載したポリアミド100重量部、平均長6mmのガラス繊維(日東紡績KK製、チップストランドCS 6PE-231)43重量部よりなるガラス繊維強化ポリアミド組成物を表3に記載した押出条件で作製した。この組成物を用いて作製

した試験片の性能を表3に示した。

実施例 6、7

実施例4において、ガラス繊維を43重量部使用する代りに表3に記載した最用いた他は実施例4に記載の方法でガラス繊維強化ポリアミド組成物を作製した。これら組成物を用いて作製した試験片の性能を表3に示した。

実施例 8~11

表3に記載したポリアミド100重量部および表3に記載した量のカーボン繊維(東レKK製、T008A、平均長3mm又は6mm)からなるカーボン繊維強化ポリアミド組成物を表3に記載した押出し条件で作製した。これらの組成物を用いて作製した試験片の性能を表3に示した。

した試験片の性能を表3に示した。

比較例 3

100°C、1mmHgの条件下12hr乾燥した2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン成分単位とテレフタル酸成分単位からなるポリアミドダイナミットノーベル社製、トロガミドT)を窒素雰囲気中275°C、100kg/cm²の圧力でホットプレス、次いで20°Cでコールドプレスして試験片を作製した。結果を表3に示した。

比較例 4

100°C、1mmHgの条件下12hr乾燥したガラス繊維強化ポリフェニレンスルフィド(フィリッツ社、Hylon R-4、ガラス繊維40%配合品)を330°C、100kg/cm²の圧力でホットプレス、次いで20°Cでコールドして試験片を作製した。結果を表3に示した。

比較例 5

100°C、1 mmHg の条件下 12 hr 乾燥したガラス繊維強化ポリアセタール（ポリプラスチック社製、ジュラコン OC-25、ガラス繊維 25% 配合品を窒素雰囲気中 200°C、100 kg/cm² の圧力でホットプレス、次いで 20°C でコールドプレス試験片を作製した。結果を表 3 に示した。

表 3

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
ポリアミド製造例		参考例 1	参考例 2	参考例 4	参考例 5	参考例 5	参考例 5	参考例 5
繊維状無機充填剤強化樹脂組成物	ポリアミド							
	ジカルボン酸成分単位	TA、IA	TA、IA	TA、IA	TA	TA	TA	TA
	ジカルボン酸成分単位中の TA 成分単位 (モル%)	74	66	78	100	100	100	100
	ジアミン成分単位	C ₆ DA	C ₆ DA	C ₈ DA	C ₁₀ DA	C ₁₀ DA	C ₁₀ DA	C ₁₀ DA
	(η) (dl/g)	0.89	1.04	0.82	1.25	1.25	1.25	1.25
	充填剤							
	種類	ガラス繊維	ガラス繊維	ガラス繊維	ガラス繊維	ガラス繊維	ガラス繊維	ガラス繊維
	平均長 (mm)	6	6	6	6	3	6	6
	配合割合 (重量部/100重量部)	43	43	43	43	43	18	100
	溶融混合条件							
物 性	温度 (°C)	280~350	280~350	280~350	280~350	280~350	280~350	280~350
	圧力 (kg/cm ²)	20	20	20	20	20	5	35
	引張り強度 (kg/cm ²), 23°C	810	880	890	1100	1050	950	1200
	曲げ強度 (kg/cm ²), 23°C	1650	1580	1690	1800	1780	1720	1900
	曲げ弾性率 ($\times 10^4$ kg/cm ²), 23°C	4.8	4.5	4.9	5.0	4.9	4.5	5.8
	1200 衝撃強度 (kg·cm/cm), 23°C	7.2	8.4	6.0	9.0	8.8	8.4	9.2
	融点 (°C)	317	310	312	316	316	315	317
	熱変形温度 (°C)	>250	>250	>250	>250	>250	>250	>250
	200°C の曲げ強度保持率 (注1) (%)	65	63	68	88	86	71	90
	テーパー摩耗 (Δm)	21	19	22	18	16	13	20
性	動摩擦係数	0.57	0.54	0.59	0.47	0.47	0.45	0.49
	吸水率 (沸水, %)	1.8	2.0	1.7	1.4	1.4	1.7	1.1
	飽和吸水 (沸水) 状態 (注2) での引張り強度保持率 (%), 23°C	86	84	87	92	91	90	94

(注1) 23°C の曲げ強度に対する百分率、(注2) 23°C での引張り強度に対する百分率

表 3 (続 き)

		実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 1	比較例 2
ポリアミド製造例		参考例 1	参考例 5	参考例 5	参考例 5	参考例 5	参考例 5	参考例 3
繊維状無機充填剤強化樹脂組成物	ポリアミド							
	ジカルボン酸成分単位	TA、IA	TA	TA	TA	TA	TA	TA、IA
	ジカルボン酸成分単位中の TA 成分単位 (モル%)	74	100	100	100	100	100	48
	ジアミン成分単位	C ₆ DA	C ₁₀ DA	C ₁₀ DA	C ₁₀ DA	C ₁₀ DA	C ₁₀ DA	C ₆ DA
	(η) (dl/g)	0.89	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	0.93
	充填剤							
	種 類	カーボン繊維	カーボン繊維	カーボン繊維	カーボン繊維	ポリパラフェニレンテレフタルアミド繊維	—	ガラス繊維
	平均長 (mm)	6	6	6	3	3	—	6
	配合割合 (重量部/100重量部)	4.3	1.8	4.3	4.3	1.8	0	4.3
	溶融混合条件							
物 性	温度 (°C)	280~350	280~350	280~350	280~350	280~350	280~340	260~325
	圧 力 (kg/cm ²)	20	5	20	20	20	5	—
	引張り強度 (kg/cm ²)、23°C	800	940	1050	1020	1010	850	810
	曲げ強度 (kg/cm ²)、23°C	1580	1810	1900	1880	1900	1300	1010
	曲げ弾性率 ($\times 10^4$ kg/cm ²)、23°C	4.6	4.4	4.8	4.7	5.0	3.8	3.0
	Izod 衝撃強度 (kg-cm/cm)、23°C	9.5	11.8	12.7	10.2	15.0	7.0	8.0
	融 点 (°C)	317	314	316	316	316	310	285
	熱変形温度 (°C)	>250	>250	>250	>250	>250	171	123
	200°Cの曲げ強度保持率(注1)(%)	65	70	85	83	63	41	5
	テーパー摩耗 (Δ mg)	18	12	13	12	7	6	13
物 性	動摩擦係数	0.50	0.41	0.41	0.41	0.41	0.40	0.72
	吸水率 (排水、%)	1.6	1.6	1.3	1.3	1.7	2.1	2.6
	飽和吸水 (排水)状態(注2)での引張り強度保持率(%)、23°C	88	91	93	93	88	85	72

(注1) 23°Cの曲げ強度に対する百分率、(注2) 23°Cでの引張り強度に対する百分率

表 3 (続 き)

		比較例 3	比較例 4	比較例 5
ポリアミド製造例				
繊維状無機充填剤強化樹脂組成物	ポリアミド			
	ジカルボン酸成分単位	(トログミド T	(ポリフェニレンスル	(ポリアセタール
	ジカルボン酸成分単位中の TA 成分単位 (モル%)	ダイナミットノーベ	フィド	ポリプラスチックス
	ジアミン成分単位	ル社製	ワイリツプス社製	社製
	(η) (dl/g)		Ryton R-4	ジュラコン OC-25)
	充填剤			
	種 類	—	ガラス繊維	ガラス繊維
	平均長 (mm)	—	—	—
	配合割合 (重量部/100重量部)	0	6.7	3.3
	溶融混合条件			
物 性	温度 (°C)	—	—	—
	圧 力 (kg/cm ²)	—	—	—
	引張り強度 (kg/cm ²)、23°C	680	710	650
	曲げ強度 (kg/cm ²)、23°C	1100	1250	720
	曲げ弾性率 ($\times 10^4$ kg/cm ²)、23°C	2.9	4.5	2.9
	Izod 衝撃強度 (kg-cm/cm)、23°C	11.5	5.5	4.3
	融 点 (°C)	—	290	181
	熱変形温度 (°C)	121	238	157
	200°Cの曲げ強度保持率(注1)(%)	5	50	~0
	テーパー摩耗 (Δ mg)	9	89	41
物 性	動摩擦係数	0.65	0.70	0.60
	吸水率 (排水、%)	6.2	0.5	1.3
	飽和吸水 (排水)状態(注2)での引張り強度保持率(%)、23°C	61	93	68

(注1) 23°Cの曲げ強度に対する百分率、(注2) 23°Cでの引張り強度に対する百分率

実施例 13~15

実施例 6 においてガラス繊維を使用する代りに表 4 に記載した充填剤を表 4 に記載した量用いた他は実施例 6 に記載した方法でポリアミド組成物を作製した。これらの組成物を用いて作製した試験片の性能を表 4 に示した。

表 4

		実施例 13	実施例 14	実施例 15
充 填 剤	種 類	グラファイト	グラファイト	二硫化モリブデン
	平均粒径	35	35	20
	配合割合(重量部/100重量部)	5	10	2
物 性	テーパ摩耗(Δmg)	4	5	4
	動摩擦係数	0.30	0.26	0.25